

Versuche zu einer Synthese des
Methyl-Cholanthrens
und eine neue Synthese des
Phenanthrens

Peter Hoffmann

aus Nürnberg

1958

VERSUCHE ZU EINER SYNTHESE DES
METHYL-CHOLANTHRENS
UND EINE NEUE SYNTHESE DES
PHENANTHRENS

Inauguraldissertation
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Peter Hoffmann
aus Nürnberg

1958



Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen

Tag der mündlichen Prüfung : 16. Juli 1958

Dekan : Universitätsprofessor Dr. R. Fleischmann

Berichterstatter : Privatdozent Dr. E. Buchta

Berichterstatter : Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Herrn Privatdozent Dr. E. B u c h t a ,
auf dessen Anregung diese Arbeit zurückgeht,
danke ich herzlich für sein stets erwiesenes
Interesse und für großzügige Unterstützung.

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für
Organische Chemie der Universität Erlangen
in der Zeit vom Januar 1956 bis Februar 1958
ausgeführt.

Lebenslauf

Am 20. Februar 1930 wurde ich, Peter H o f f m a n n, als Sohn des Handelsvertreters Heinrich Hoffmann und seiner Ehefrau Anna, geb. Röß in Nürnberg geboren.

Vom Jahr 1936 bis zum Jahr 1940 besuchte ich vier Klassen der Volkshauptschule Nürnberg-Bartholomäusstraße. Im Jahr 1940 trat ich in die Oberschule für Jungen am Lauferschlagturm in Nürnberg, dem jetzigen Realgymnasium, ein. Dieser Anstalt gehörte ich, mit Ausnahme der Zwangspause vom Dezember 1945 bis März 1947, bis zur Ablegung der Reifeprüfung im Juni 1950 an.

Im Wintersemester 1950/51 begann ich das Chemiestudium an der Universität Erlangen, wo ich am 19. Januar 1954 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und am 5. Dezember 1955 die Diplom-chemiker-Hauptprüfung ablegte. Seit dieser Zeit war ich mit der Anfertigung der vorliegenden Arbeit beschäftigt.

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsverzeichnis

Theoretischer Teil

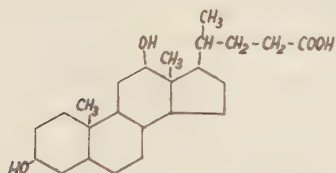
Seite

Einleitung	1
Geplanter Syntheseweg zum Methyl-Cholanthren	3
Darstellung von 1-Brom-4,7-dimethyl-indan (VIII) und Kondensation mit Malonsäurediäthylester bzw. β -Phenäthyl-malonsäurediäthylester	5
Reformatsky-Reaktion von 4,7-Dimethyl-indanon-(1) (I) mit α -Brom- γ -phenyl-buttersäureäthylester	7
Kondensation von Tetralon-(1)-carbonsäure-(2)- äthylester mit dem Bromid VIII	9
Umsetzung des Pyrrolidin-Enamins des α -Tetralons mit dem Bromid VIII	11
Kondensation von α -Tetralon mit VIII	12
Reduktion von 2-[4,7-Dimethyl-indanyl-(1)]-tetralon-(1) (VI) mit LiAlH_4 und nach Clemmensen-Martin	13
Pyrokondensation von 2-[4,7-Dimethyl-indanyl-(1)]- naphthalin (XVI)	15
Eine neue Synthese des Phenanthrens	16
Michael-Addition von Vinyl-(β -carbomethoxy-äthyl)- keton (XVIII) an Indandion-(1,3)-carbonsäure-(2)- methylester und Überführung des Adduktes (XXIII) in 3,9-Diketo-1,2,3,10-tetrahydro-fluoren-essig- säure-(4) (XXIV)	19

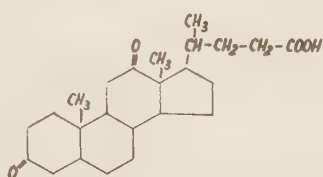
[4,7-Dimethyl-indanyliden-(1)]-cyanessigsäure- äthylester (II)	21
4,7-Dimethyl-indanol-(1) (VII)	21
1-Brom-4,7-dimethyl-indan (VIII)	22
[4,7-Dimethyl-indanyl-(1)]-malonsäurediäthylester (III)	23
[4,7-Dimethyl-indanyl-(1)]-β-phenäthyl-malonsäure- diäthylester (IV)	24
[4,7-Dimethyl-indanyl-(1)]-γ-phenyl-buttersäure (V)	24
[4,7-Dimethyl-indanyl-(1)]-β-phenäthyl-malonsäure- dibenzylester (IX)	25
[4,7-Dimethyl-indanyliden-(1)]-γ-phenyl-buttersäure- äthylester (X)	25
[4,7-Dimethyl-indanyliden-(1)]-γ-phenyl-buttersäure (XI)	26
[4,7-Dimethyl-indanyl-(1)]-2-carbäthoxy- tetralon-(1) (XII)	27
2-[4,7-Dimethyl-indanyl-(1)]-tetralon-(1) (VI)	27
Oxim von VI	28
2-[4,7-Dimethyl-indanyl-(1)]-1,2,3,4-tetrahydro- naphthalin (XIII)	28
Pinakon des 2-[4,7-Dimethyl-indanyl-(1)]-tetralon-(1)	29
2-[4,7-Dimethyl-indanyl-(1)]-3,4-dihydro- naphthalin (XV)	29
2-[4,7-Dimethyl-indanyl-(1)]-naphthalin (XVI)	
a) aus XV	30
b) aus XVII	31
1-β-Naphthyl-4,7-dimethyl-inden-(1) (XVII)	30
2,4-Dinitro-phenylhydrazon der 3-Phenyl-cyclohexen- (2)-on-(1)-essigsäure-(2) (XX)	31
1-Keto-9-hydroxy-1,2,3,4-tetrahydro-phenanthren (XXI)	32
Phenanthren (XXII)	33
1,3-Diketo-2-carbomethoxy-2-[3'-keto-5'-carbomethoxy- pentyl-(1')] -indan (XXIII)	33
3,9-Diketo-1,2,3,10-tetrahydro-fluoren- essigsäure-(4) (XXIV)	34

Theoretischer Teil

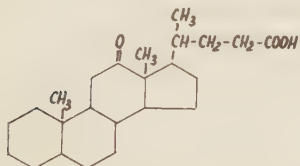
Bei Untersuchungen auf dem Gebiet der Gallensäuren haben H. W i e l a n d und E. D a n e ¹⁾ im Jahre 1933 aus der Desoxy-cholsäure über die folgenden Zwischenstufen das Methyl-cholanthren erhalten.



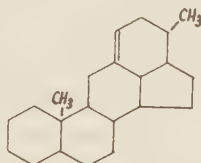
Desoxy-cholsäure



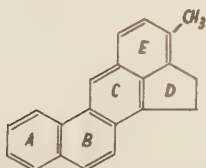
Dehydro-desoxy-cholsäure



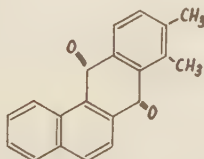
12-Keto-cholansäure



Dehydro-norcholen



Methyl-cholanthren

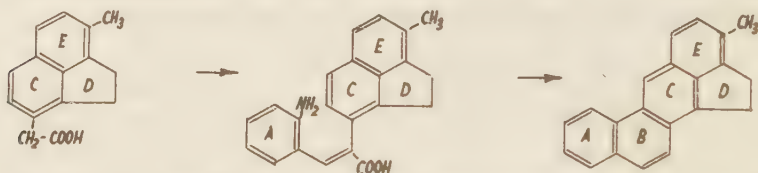


5,6-Dimethyl-1,2-benz-anthrachinon

Die Konstitution des Methyl-cholanthrens wurde durch oxydativen Abbau zum 5,6-Dimethyl-1,2-benz-anthrachinon

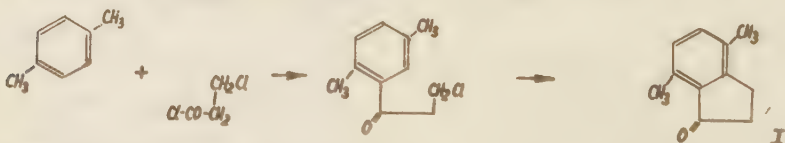
1) Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 219, 240 (1933)

und durch Vergleichssynthesen ²⁾ bewiesen. In jüngster Zeit führten E. B u c h t a und F. G ü l l i c h ³⁾ eine neue Totalsynthese aus. Sie gliederten an die 8-Methyl-acenaphthen-essigsäure-(3), welche eine Struktur besitzt, wie sie im Teilbezirk C,D,E des Methyl-cholanthrens vorliegt, die Ringe A und B analog der Pschorrschen Phenanthren-Synthese an.



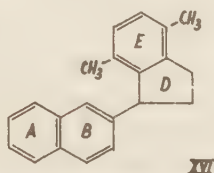
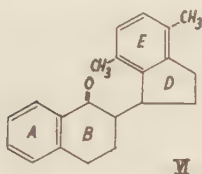
J. W. C o o k ⁴⁾ erkannte das Methyl-cholanthren als den am stärksten krebserregenden Stoff bei der experimentellen Erzeugung von Tumoren. In dieser Eigenschaft wird es höchstens noch vom 3,4-Benzpyren erreicht.

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit befaßt sich mit Versuchen mit dem Ziel einer neuen Synthese dieses wichtigen Kohlenwasserstoffs. Ausgehend vom 4,7-Dimethyl-indanon-(1) (I) ⁵⁾, welches aus β -Chlorpropionylchlorid und p-Xylol gut zugänglich ist, und das die Ringe D und E



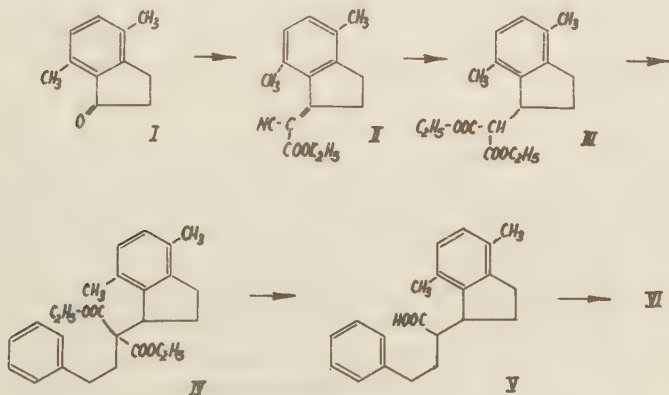
- 2) J.W.Cook u. G.A.D.Haslewood, Chem.and Ind. 38, 758 (1933)
L.F. Fieser u. A.M.Seligman, J.Amer.chem.Soc. 58, 2482 (1936)
W.E.Bachman, J.org.Chemistry 1, 347 (1937)
E.Bergmann u. O.Blum-Bergmann, J.Amer.chem.Soc. 59, 1573 (1937)
- 3) Angew.Chem. 70, 190 (1958)
- 4) Proc.Roy.Soc.Ldn. (B) 113, 277 (1933)
- 5) R.T.Hart u. R.F.Tebbe, J.Amer.chem.Soc. 72, 3286 (1950)

des pentacyclischen Systems des Methyl-cholanthrens darstellen soll, war geplant die Ringe A/B so anzugliedern, daß die Ringsysteme VI bzw. XVI erhalten werden.



Der Ring C sollte dann über die eine Methylgruppe am Ring E, im Falle des Ketons VI durch eine Pyrokondensation nach Art einer Elbs-Reaktion, im Falle des Kohlenwasserstoffs XVI durch eine Cyclodehydrierung geschlossen werden.

Zur Darstellung von VI erschien uns als erfolgversprechender Weg die Kondensation von I mit Cyanessigsäureäthylester, Überführung in den substituierten Malonester III, Umsetzung dessen Natriumsalzes mit β -Phenäthylbromid zu IV, Verseifung, Dekarboxylierung zu V und Ringschluß zu VI.



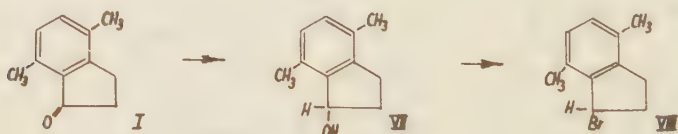
Die experimentelle Verfolgung dieses Weges zwang bereits bei der ersten Stufe zu einer Abänderung, da die Kondensation von I mit Cyanessigester in Gegenwart von

Ammonacetat nur mit einigen Prozent Ausbeute an II verlief.

Wir wandten uns zur Darstellung des [4,7-Dimethyl-indanyl-(1)]-malonsäurediäthylesters (III) deshalb einer Malonestersynthese zu.

Allerdings schien es mit Schwierigkeiten verbunden, das dazu benötigte 1-Brom-4,7-dimethyl-indan (VIII) in guter Ausbeute zu erhalten. Vom 1-Brom-indan war bekannt, daß es schlecht zugänglich ist und beim Destillieren Zersetzung erleidet. Ferner finden sich recht negative Ergebnisse bei der präparativen Darstellung ähnlicher cyclischer Bromide, die leicht HBr abspalten wenn Substituenten in o-Stellung stehen, bei E. B u c h t a und G. S c h e u e r e r ⁶⁾. Unsere Annahme, daß sich das Bromid VIII bei genügend tiefer Temperatur darstellen und unter Vermeidung höherer Temperatur, also ohne Destillation, für eine Malonestersynthese hinreichend reinigen ließe, erwies sich als zutreffend.

Zunächst wurde I mit LiAlH_4 zum 4,7-Dimethyl-indanol-(1) (VII) glatt und quantitativ reduziert und dieses mit Phosphortribromid in Benzollösung bei Eistemperatur in VIII übergeführt.

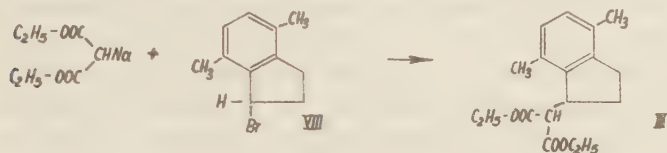


Das erhaltene Bromid ist sehr zersetzlich; besonders Spuren von Säuren führen innerhalb von Stunden zu Rotfärbung und Verharzung, indem sie die HBr-Abspaltung katalysieren, sodaß der Prozeß autokatalytisch abläuft. Doch auch noch so sorgfältig gereinigtes Material zersetzte sich spätestens nach Tagen. Versuche, damit eine Grignard-Lösung zu bereiten, scheiterten. Für Malonestersynthesen konnte jedoch das Bromid, bei sofortiger Umsetzung nach der Darstellung erfolgreich eingesetzt werden.

6) Chem.Ber. 89, 996 (1956)

Es wurde auch versucht, den p-Toluolsulfonsäureester ⁷⁾ des Alkohols VII zu gewinnen und anstelle des unbeständigen Bromids VIII im gleichen Sinne zu verwenden. Beim Erwärmen von VII mit p-Toluolsulfochlorid in Gegenwart von Pyridin trat aber nur Wasserabspaltung aus dem Alkohol und keine Esterbildung ein.

Die Kondensation von VIII mit Natrium-Malonester- ergab in guter Ausbeute den [4,7-Dimethyl-indanyl-(1)] -malonsäurediäthylester (III). Die Bildung des Natriumsalzes von III verlief leicht und glatt, da dieses benzollöslich ist.

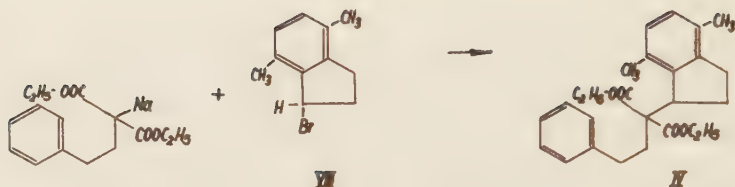


Die Umsetzung mit β -Phenäthylbromid, wie sie mit ähnlichen, einfach substituierten Malonestern zur Einfügung des β -Phenäthylrestes als zweiten Substituenten von E. B u c h t a und S. D a u n e r ⁸⁾ angewandt worden war, brachte nicht das erwartete Ergebnis. Selbst beim Kochen in Xylol zur Erhöhung der Reaktionstemperatur und bei langer Reaktionsdauer wurden nur niedrigsiedende Produkte, hauptsächlich Ausgangsmaterial, erhalten.

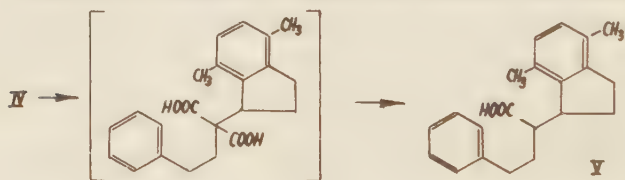
Mit der umgekehrten Reihenfolge der Einführung der Substituenten kamen wir dagegen zum Ziel. Wir stellten zuerst aus β -Phenäthylbromid und Natrium-Malonester den bekannten β -Phenäthyl-malonester dar, dann dessen benzollösliches Natriumsalz, setzten eine frisch bereitete benzolische Lösung des Bromids VIII zu und erhielten unter milden Bedingungen und in kurzer Zeit den [4,7-Dimethyl-indanyl-(1)]- β -phenäthyl-malonsäurediäthylester (IV) in guter Ausbeute.

7) R.S. Tipson, J.org.Chemistry 9, 235 (1944)

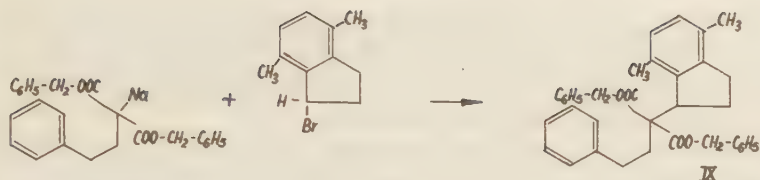
8) Chem.Ber. 81, 247 (1948)



Die Bemühungen, IV mit sauren Mitteln zu verseifen schlugen fehl. Unter milden Bedingungen trat überhaupt keine Reaktion ein und mit schärferen Agenzien, wie halbkonzentrierter Schwefelsäure oder einer Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig, trat beim Erwärmen Verfärbung und Verharzung ein, ohne daß die gesuchte Säure isoliert werden konnte. Die Verseifung gelang schließlich im alkalischen Medium durch längeres Kochen mit amylalkoholischem Kali unter starker Verharzung und in schlechter Ausbeute. Beim Aufarbeiten trat sofort Decarboxylierung ein und es wurde die α -[4,7-Dimethyl-indanyl-(1)]- γ -phenyl-buttersäure (V) isoliert. Daneben wurde als Verseifungsprodukt in erheblicher Menge γ -Phenylbuttersäure gefunden.

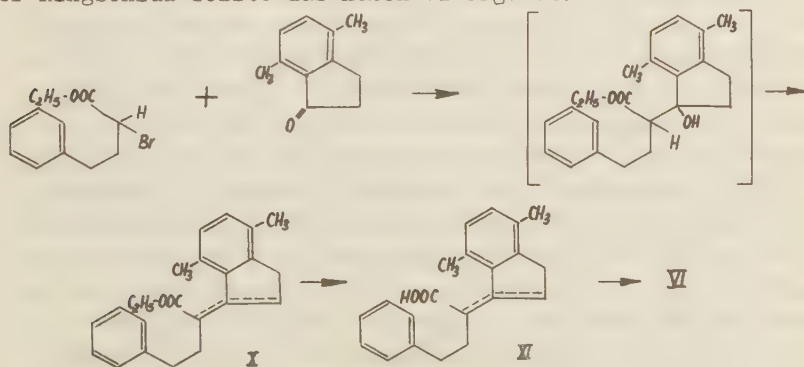


Um die unergiebige Verseifung des Malonesters IV zu umgehen, war daran gedacht, den entsprechenden Dibenzylester hydrierend zu spalten. Durch Umesterung von β -Phenäthyl-malonsäurediäthylester mit Benzylalkohol in Gegenwart eines Äquivalents Natriumäthylat, unter Abdestillieren des Äthanol im Zuge seines Freiwerdens, gewannen wir das Natriumsalz des β -Phenäthyl-malonsäuredibenzylesters, welches mit VIII kondensiert, den [4,7-Dimethyl-indanyl-(1)]- β -phenäthyl-malonsäuredibenzylester (IX) ergab.



Die Hydrierung von IX unter Abspaltung von Toluol war in Gegenwart von Palladium bei gewöhnlichem Druck und wenig erhöhter Temperatur nicht zu bewerkstelligen. Von einer Hochdruckhydrierung wurde abgesehen, hier kann leicht auch Hydrierung der aromatischen Kerne erfolgen, zudem sich zeigte, daß der Ringschluß der durch Verseifung mit Alkali gewonnenen Säure V zum 2-[4,7-Dimethyl-indanyl-(1)]-tetralon-(1) (VI) mit wasserfreier Flußsäure, konz. Schwefelsäure oder über das Säurechlorid und Behandeln mit Aluminiumchlorid, negativ verlief.

In einer zweiten Reaktionsfolge kamen wir ebenfalls zu einer α -substituierten γ -Phenylbuttersäure, die bis auf eine Doppelbindung mit der vorhergehenden (V) identisch ist. Eine Reaktion nach Reformatsky von α -Brom- γ -phenyl-buttersäureäthylester mit aktiviertem Zink und dem Keton I, Dehydratisierung, Verseifung, Hydrierung und schließlich wieder Ringschluß sollte das Keton VI ergeben.



E. B u c h t a und W. D a u n e r ⁹⁾, die eine verbes-

9) W. Dauner, Dissertation Universität Erlangen 1950

serte Darstellung des α -Brom- γ -phenyl-buttersäureäthylesters angeben, hatten erstmals damit Reformatsky-Reaktionen mit gutem Erfolg durchgeführt, wobei als Reaktionsmedium ein Äther/Benzol-Gemisch empfohlen wird.

Unsere Reaktion kam aber weder so, noch mit Benzol allein in Gang, sondern erst als wir ein Gemisch aus Benzol und Toluol vorgaben¹⁰⁾. Eine Mischung 8:7 erlaubt eine höhere Reaktionstemperatur durch einen konstanten Siedepunkt bei 105° C. Ferner stellte sich heraus, daß darin die primär entstehende Zink-organische Verbindung in der Hitze gut und in der Kälte etwas löslich ist, was in den vorher verwendeten Medien nicht der Fall war und den Fortgang der Reaktion hemmte.

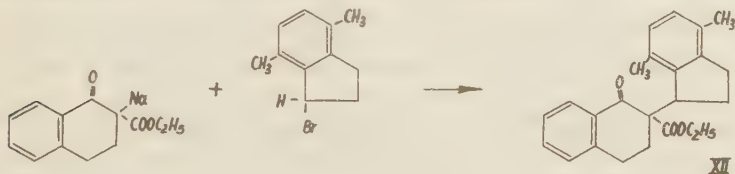
Die Zersetzung mit Eisessig/Methanol und übliche Aufarbeitung lieferte in mäßiger Ausbeute - über den nicht faßbaren Oxyester als Zwischenprodukt - den α -[4,7-Dimethyl-indanyliden-(1)]- γ -phenyl-buttersäureäthylester (X). Die Doppelbindung liegt möglicherweise auch im Fünfring, ihre Hydrierung würde die Substanz mit dem Äthylester der Säure V identisch machen, wurde aber nicht ausgeführt.

Die Verseifung des Esters X war ebenso schwer zu erreichen wie die des Esters IV. Saure Mittel vermochten gar nicht oder nur unter völliger Verharzung anzugreifen. Die Ergebnisse der alkalischen Verseifung - tagelanges Kochen mit amylalkoholischem Kali oder Erwärmen mit wasserfreiem Natriummethylat in absolutem Methanol - waren ebenfalls nicht befriedigend. Es bildete sich eine Emulsion bzw. Suspension, deren fester Bestandteil das unlösliche Alkalisalz der α -[4,7-Dimethyl-indanyliden-(1)]- γ -phenyl-buttersäure (XI) enthält. Die Trennung dieses feinteiligen Salzes von unverseiften und verharzten Anteilen und die Reinigung durch Ansäuern, Aufnehmen in Äther und Umkristallisieren aus Eisessig gelang hier noch weniger gut als bei der Säure IV. Nach vielmaligem Umkristallisieren auch aus Äthylalkohol

10) S.Natelson u. S.P.Gottfried, J.Amer.chem.Soc 61, 970
(1939)

und aus hochsiedendem Petroläther konnte kein scharfer Schmelzpunkt erreicht werden und die Analyse brachte demgemäße, sehr schlechte Werte (Siehe Experimenteller Teil Seite 26).

Unter diesen Umständen war an eine Weiterführung auf diesen Wegen nicht zu denken. Da die Schließung des Ringes B Schwierigkeiten bereitete, suchten wir diesen vorgebildet zusammen mit Ring A an die Ringe D/E des Ketons I anzugliedern und wählten dazu als Komponente den Tetralon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester. Man erhält diesen Ester aus α -Tetralon über eine Oxalesterkondensation und anschließender Decarbonylierung in guter Ausbeute ¹¹⁾. Aus dem Natriumsalz dieses Esters und dem Bromid VIII wird unter den üblichen Bedingungen einer solchen Kondensation in mäßiger Ausbeute der 2-[4,7-Dimethyl-indanyl-(1)]-tetralon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester (XII) erhalten.

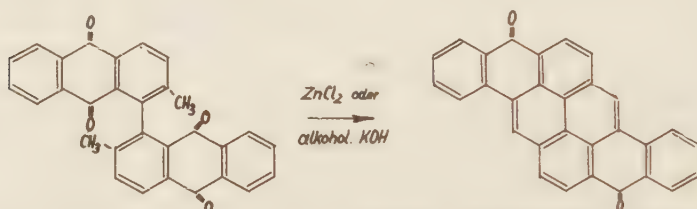


Die saure Verseifung von XII lieferte aber nicht das erwartete Keton VI, sondern neben Verharzungsprodukten in sehr geringer Ausbeute einen Kohlenwasserstoff. Eine positive Reaktion mit Brom und mit alkalischer Permanganatlösung wies auf eine Doppelbindung hin und wir dachten uns diesen Körper dadurch entstanden, daß das Keton VI zwar primär entstehe, jedoch sehr empfindlich sei und leicht einer säure-basenkatalysierten Aldolkondensation unterliege, wie sie zwischen einer Ketogruppe und einer Methylgruppe

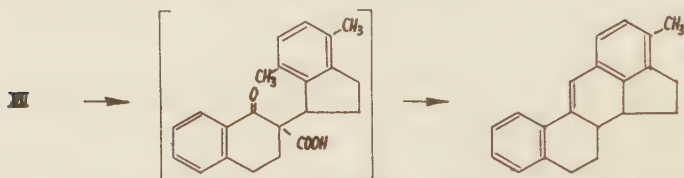
11) H.Dannenbergs u. S.Läuffer, Chem.Ber. 87, 733 (1954)

Siehe auch E.Buchta u. H.Bayer, Chem.Ber 91, 222 (1958)

in gleicher Stellung z.B. bei der Synthese von Pyranthron ¹²⁾ eintritt.



Entsprechend könnte dann aus XII ein Tetrahydro-methyl-cholanthren sich gebildet haben.



Diese Auffassung wurde jedoch vollkommen in Frage gestellt, als es nicht gelang den Kohlenwasserstoff durch Dehydrierung in das Methyl-cholanthren selbst überzuführen.

Da wir annahmen, durch Vermeidung zu starker Acidität bzw. Basizität bei der Darstellung des Ketons VI, dieses fassen zu können, nahmen wir eine neuere, sehr milde, bis jetzt allerdings nur an wenigen Beispielen erprobte Methode auf. Zur Einführung von Alkylresten in α -Stellung zu einer Ketogruppe wird das Enamin des Ketons mit den entsprechenden Alkylhalogeniden in absol. Alkohol oder Äther umgesetzt ¹³⁾. Als Ketone sind solche cyclischer Natur und als sek. Amine ebenfalls cyclische am besten geeignet. Aus α -Tetralon und Pyrrolidin ließ sich das sehr feuchtigkeits- und luftempfindliche Pyrrolidin-Enamin des α -Tetralons (XIII) gewinnen, nach einer allgemeinen Vorschrift von F. E. Heyl und M. E. Herr ¹⁴⁾

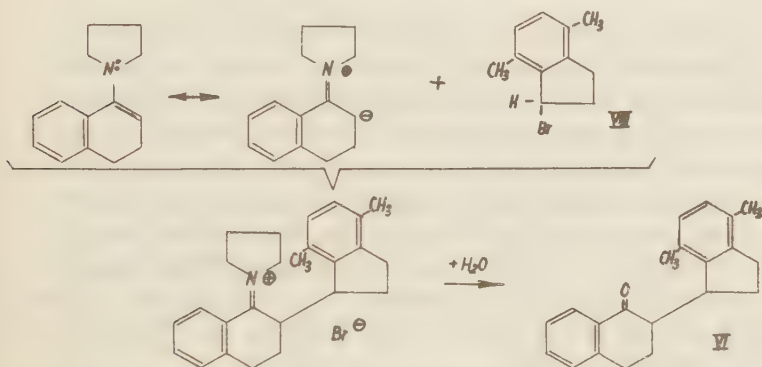
12) DRP 175 067, Fdrl. 8, 356 (1906)

13) G.Stork, J.Amer.chem.Soc. 76,2029 (1954)

14) J.Amer.chem.Soc. 74, 3627 (1952) u. 75, 1918 (1953)



Das Enamin sollte mit dem Bromid VIII als Elektronenacceptor in folgender Weise in Reaktion treten :

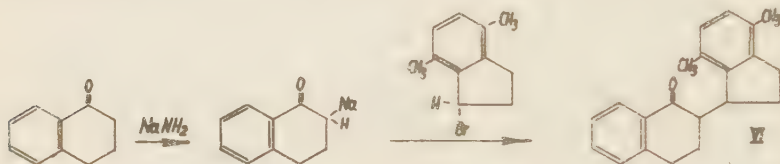


In absol. ätherischer Lösung trat überhaupt keine Umsetzung ein; es wurde neben Verharzungsprodukten wieder α -Tetralon Pyrrolidin und das Bromid erhalten. In wasserfreiem Methanol muß dagegen Reaktion eingetreten sein, denn es wurde ein höhermolekulares Produkt in geringem Maße gebildet. Dieses stellte nicht das erwünschte Keton VI dar, sondern wiederum einen Kohlenwasserstoff der mit dem durch Verseifung von XII erhaltenen identisch war.

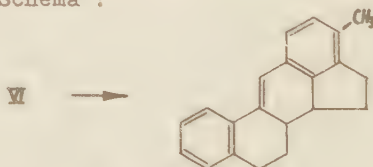
Endlich gelang doch eine Synthese des Ketons VI und zwar analog einer Natriumamid-Kondensation des α -Tetralons mit Bromessigester¹⁵⁾. Das Bromatom in VIII zeigt ja etwa die gleiche Labilität wie das im Bromessigester. Zu einer benzolischen Suspension von Natriumamid wurde α -Tetralon gegeben und nach möglichst vollständigem Umsatz zum Salz

15) DRP 553 180, Frdl. 19, 1520 (1932)

das Bromid VIII in benzolischer Lösung zugegeben und nach zwei Tagen Erwärmen und Rühren unter Stickstoffatmosphäre aufgearbeitet.



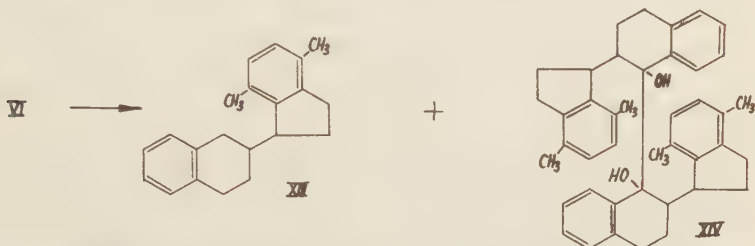
Das in farblosen Kristallen erhaltene Keton VI bildet kein 2,4-Dinitrophenylhydrazon, offensichtlich wegen des großen Substituenten in α -Stellung zur Ketogruppe; mit dem kleineren Molekül des Hydroxylamins liefert es sehr wohl ein Oxim. Es läßt sich auch recht gut an dieser Stelle reduzieren nach verschiedenen Methoden und ist in der Kälte gegen starke Basen und Säuren unverhergesehenerweise sehr beständig. Beim Erwärmen tritt mit solchen Agenzien Verharzung ein. Der Versuch einer Pyrokondensation, der nach Art einer Elbs-Reaktion möglich schien, unter Austritt von Wasser nach folgendem Schema :



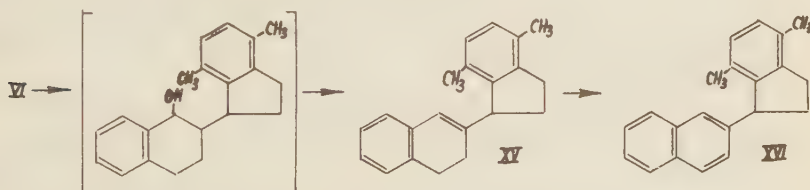
brachte kein positives Ergebnis. Nach einstündigem Erhitzen auf 390° bis 400° traten Wasser, niedere Zersetzungsprodukte, etwas Harz und der Rest unverändertes Ausgangsmaterial auf.

Um den Kohlenwasserstoff unbekannter Konstitution, der bei der Verseifung von XII und bei der Umsetzung des Pyrrolidin-Enamins des α -Tetralons mit VIII auftrat, etwa einen Reduktionsprodukt von VI zuordnen zu können, wurde VI nach Clemmensen-Martin und mit LiAlH_4 reduziert. Die erstere Reduktion lieferte in glatter Reaktion neben wenig Pinakon

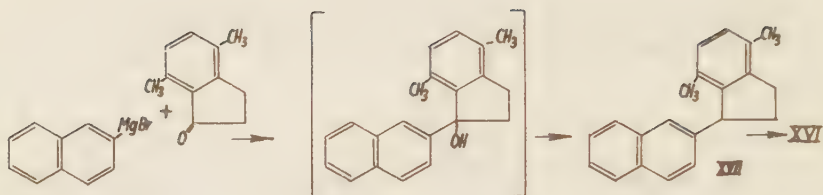
(XIV) des Ketons VI das 2-[4,7-Dimethyl-indanyl-(1)]-1,2,3,4,-tetrahydro-naphthalin (XIII).



Die Reduktion mit LiAlH_4 verlief über den nicht isolierbaren Alkohol, der sofort Wasser abspaltete, sodaß ein Kohlenwasserstoff entstand, dessen Doppelbindung eindeutig festliegt. Die Ausbeute an 2-[4,7-Dimethyl-indanyl-(1)]-3,4-dihydro-naphthalin (XV), farblose Kristalle vom Schmp. 68° , war praktisch quantitativ.



Durch Dehydrierung von XV mit der berechneten Menge Schwefel entstand das 2-[4,7-Dimethyl-indanyl-(1)]-naphthalin (XVI). Dieselbe Verbindung konnte auf ganz anderem Weg in zwei Stufen dargestellt werden. Es wurde eine Grignard-Lösung mit 3-Brom-naphthalin bereitet und mit 4,7-Dimethyl-indanon-(1) (I) in absol. Äther umgesetzt. Bei der üblichen Aufarbeitung erhielten wir neben Ausgangsmaterial, Naphthalin, 2,2'-Dinaphthyl und verharzten Produkten in 10%iger Ausbeute statt des erwarteten Alkohols sofort unter Wasserabspaltung das 1-3-Naphthyl-4,7-dimethyl-inden-(1) (XVII), farblose, bei $112,5^\circ$ schmelzende Nadelchen.



Zur Hydrierung der Doppelbindung im Fünfring des Kohlenwasserstoffs XVII wurde mit Wasserstoff bei gewöhnlichem Druck und wenig erhöhter Temperatur mit Palladium als Katalysator geschüttelt. Unter diesen Bedingungen blieb der aromatische Zustand in den anderen Ringen erhalten und es entstand in glatter Reaktion und in guter Ausbeute das 2-[4,7-Dimethyl-indanyl-(1)]-naphthalin (XVI).

Von diesem Kohlenwasserstoff zum Methyl-cholanthren zu gelangen, erfordert einen Ringschluß von der α -Stellung des Naphthalinringes zu der einen Methylgruppe unter Dehydrierung. Die grundsätzliche Möglichkeit dieser Reaktion zeigen die folgenden Beispiele.

W. A. v a n D o r p ¹⁶⁾ leitet Dämpfe von o-Benzyltoluol durch ein glühendes Rohr und erhält hauptsächlich Anthracen :



M. O r c h i n ¹⁷⁾ führt eine Pyrokondensation mit o-Methyl-diphenyl aus und erhält Fluoren :



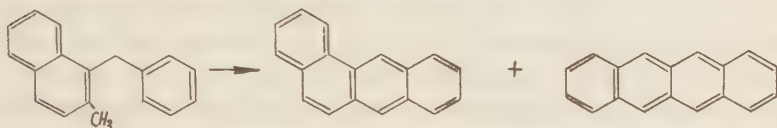
K. D z i e w o n s k i und E. R i t t ¹⁸⁾ destillieren

16) Liebigs Ann.Chem. 169, 216 (1873)

17) J.Amer.chem.Soc. 67, 499 (1945)

18) C. 27 II, 1568 (1927)

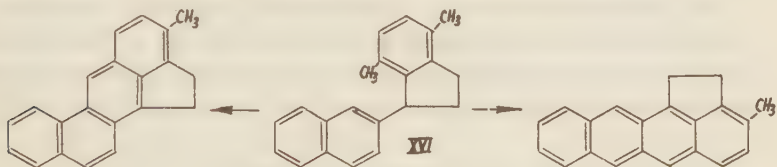
1-Benzyl-2-methyl-naphthalin mit Zinkstaub und erhalten ein Gemisch von 1,2-Benzanthracen und Tetracen, wobei letzteres mengenmäßig überwiegt :



Es ist also auch mit Umlagerungsprodukten bzw. mit solchen Produkten zu rechnen, die durch Abspaltung von Substituenten und erneute Kondensation der Bruchstücke entstehen.

Zusammenstellungen vieler ähnlicher Pyrokondensationen finden sich bei H. Meyer und A. Hofmann¹⁹⁾.

In Falle unserer Cyclodehydrierung sind von vorneherein zwei Möglichkeiten zu einem Ringschluß gegeben.



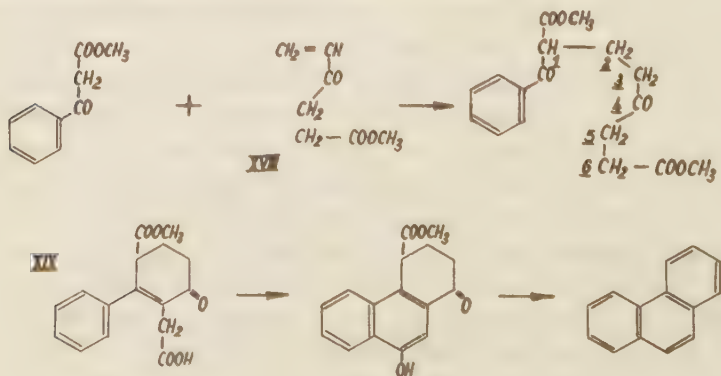
Beim Erhitzen von XVI mit 10%iger Palladium-Kohle auf 320° - 360° im Salzbad hatte sich nach etwa 4 Stunden die Hälfte des Ausgangsmaterials in niedrigflüchtige Substanzen unter anderem Naphthalin zersetzt. Die Sublimation lieferte eine Fraktion vom Kp_{0,02} 160°-195°, die schwach gelb gefärbt war. Es wurde in Benzol gelöst und an basischem Al₂O₃ chromatographiert. In der durchgelaufenen farblosen Lösung fand sich hauptsächlich β,β' -Dinaphthyl. Eine gelbe Zone, die durch Benzol mit einigen Tropfen versetzt, eluiert werden konnte, gab in sehr wenig Lösungsmittel mit Pikrinsäure eine dunkelrote Färbung aber keinen Niederschlag. Auch aus der Lösung in wenigen Tropfen Benzol erfolgte auf Zusatz von Petroläther keine Ausfällung. Damit war eine Identifizierung als Methyl-cholanthren nicht möglich.

19) Mh.Chem. 37, 712 (1916); 38, 141; 343 (1917)

In einem weiteren Teil der Arbeit wurden polycyclisch Verbindungen mittels eines von E. Buchta und W. Bayer²⁰⁾ gefundenen neuen Aufbauprinzips dargestellt. Ausgehend vom Vinyl-(β -carbomethoxy-äthyl)-keton (XVIII) welches durch Anlagerung von Bernsteinsäure-methylesterchlorid an Äthylen und Abspaltung von HCl aus dem erhaltenen 1-Chlor-5-carbomethoxy-pentanon-(3) nach E. Buchta und W. Bayer gut zugänglich ist, und einer Michael-Addition an geeigneten cyclischen β -Ketocarbonsäureestern an diese Vinylkomponente, erhält man Verbindungen, die nacheinander folgend zwei Ringschlüsse erlauben. Diese Verbindungen, denen das Grundgerüst perikondensierter Kohlenwasserstoffe zugrundeliegt, können in die entsprechenden aromatischen Systeme überführt werden.

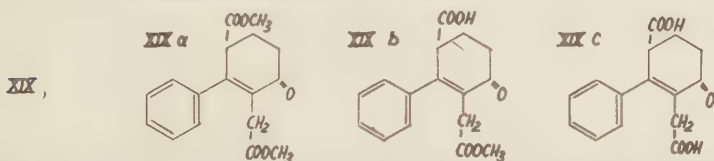
Die Autoren konnten auf diese Weise eine Synthese des Pyrens und des 3,4-Benzpyrens durchführen und unter Heranziehung von Absorptionsspektren im UV und UR die Konstitution der Zwischenglieder und den Reaktionsmechanismus sicherstellen.

Unser Interesse galt einer entsprechenden Synthese des Phenanthrens. Ausgehend von Benzoylessigsäuremethylester wäre in Analogie zu obigen Arbeiten der Reaktionsverlauf durch folgende Stufen zu kennzeichnen :

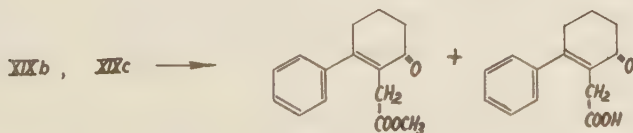


20) Dissertation W. Bayer, Universität Erlangen 1958

Bei der Addition von XVIII an eine äquimolare Menge Benzoylessigsäuremethylester in Gegenwart katalytischer Mengen Natriummethylat wurde nicht das erwartete Addukt erhalten, sondern eine uneinheitliche, halbfeste Masse. Wir nahmen an, daß das primäre Reaktionsprodukt sehr reaktionsfreudig war und daß teilweise bereits die nächste Stufe der Reaktionsfolge vorlag, die mit einer 1-molaren Menge Natriummethylat erreicht werden sollte. Doch entstand auch beim Behandeln mit dieser Menge Natriummethylat kein einheitliches Produkt. E. Buchta und W. Bayer erhielten ein solches Gemisch bei der analogen Reaktion mit einem Michael-Addukt aus einem ebenfalls offenkettigen β -Ketoester, was sie auf verschiedene Ringschlußmöglichkeiten zurückführen. Da diese hier nicht gegeben sind, ist in Betracht zu ziehen, daß die Carbomethoxygruppe am C-Atom 1, im Gegensatz zu der bei Michael-Addukten von XVIII an cyclische β -Ketoester, etwa ebenso leicht verseift wird wie diejenige am C-Atom 6. Primär könnte dann ein Gemisch folgender Verbindungen vorgelegen haben :

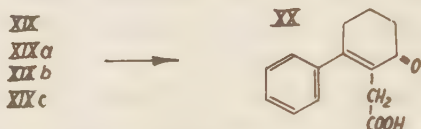


Bei der Destillation könnte bei den Verbindungen XIX b und c noch Decarboxylierung eingetreten sein.



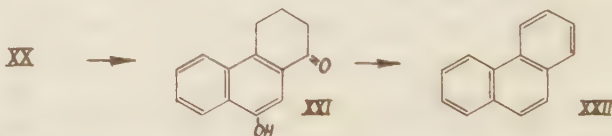
Erwärmte man dagegen mit überschüssigem Natriummethylat längere Zeit und destillierte anschließend, so wurde als Endstufe der Verseifung beider Carbomethoxygruppen, Ringschluß und Decarboxylierung der Carboxylgruppe am C-Atom 1

die 3-Phenyl-cyclohexen-(2)-on-(1)-essigsäure-(2) (XX) erhalten.



Die γ -Ketosäure XX wurde in besserer Ausbeute durch saure Verseifung des rohen Michael-Adduktes mit 20%iger Salzsäure als kristalline Masse erhalten. Sie wurde durch ihr 2,4-Dinitrophenylhydrazon charakterisiert. Bei der sauren Verseifung wurde auch deutlich, daß die eine Carbo-methoxygruppe leichter verseift wird als die andere, denn nur am Anfang der Verseifung wurde CO_2 entwickelt. Wurde die Reaktion bereits zu dem Zeitpunkt abgebrochen, von dem an kein CO_2 mehr nachzuweisen war, so war das Produkt nicht zur Kristallisation zu bringen, weil die Verseifung der einen Carbomethoxygruppe erst teilweise erfolgt war.

Beim Behandeln von XX mit wasserfreier Flußsäure wurde in sehr guter Ausbeute das blaßgelbe, hochschmelzende 1-Keto-9-hydroxy-1,2,3,4-tetrahydro-phenanthren (XXI) gebildet.

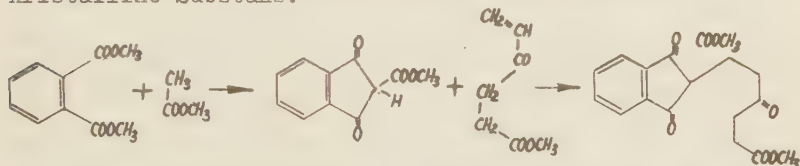


Diese Verbindung XXI kann nun sicher durch eine stufenweise Entfernung der Oxo- und Hydroxygruppe, eventuell nach vorheriger oder gleichzeitiger Einführung von Substituenten in Phenanthren bzw. Alkyl-Derivaten desselben übergeführt werden. Der Einfachheit halber entschieden wir uns für die Überführung in Phenanthren in einer Stufe durch Zinkstaubdestillation. Dabei wurde ein Destillat erhalten, welches chromatographisch gereinigt und umkristallisiert durch Analyse und Mischschmelzpunkt

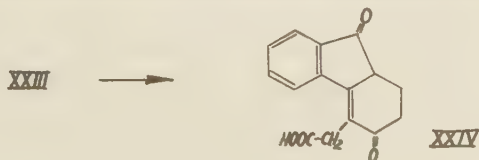
mit Phenanthren anderer Herkunft als solches identifiziert wurde.

Das neue Aufbauprinzip polycyclischer Systeme mit der Variante nach der Michael-Addition in einem Verfahren Ringschluß, Verseifung und Decarboxylierung zu erreichen - in den Fällen sicher vorteilhaft, wo die anguläre Carbalkoxygruppe später überflüssig ist - scheint auch für Addukte an cyclische 1,3-Diketo-ester gültig zu sein.

Wir addierten das Vinylketon XVIII an Indandion-(1,3)-carbonsäure-(2)-methylester. Letzterer wird von S. G a b r i e l ²¹⁾ beschrieben; wir erhielten ihn nach einer Vorschrift für den entsprechenden Äthylester durch Kondensation von Phthalsäuredimethylester und Methylacetat mittels Natrium ²²⁾. Die Michael-Addition ergab in sauberer Reaktion und in guter Ausbeute sofort ein einheitliches Produkt, das 1,3-Diketo-2-carbomethoxy-2-[3'-keto-5'-carbomethoxy-pentyl-(1')]-indan (XXIII), eine farblose, kristalline Substanz.



Diese Verbindung wurde mit 20%iger Salzsäure gerüchflüßt, wobei anfänglich CO₂ entwickelt wurde; die Reaktion wurde nach dem Ende der Gasentwicklung nochmals so lange in Gang gehalten. Es entstand in sehr guter Ausbeute die 3,9-Diketo-1,2,3,10-tetrahydro-fluoren-essigsäure-(4) (XXIV)



21) Ber.dtsch.chem.Ges. 57, 306 (1924)

22) W. Wislicenus, Ber.dtsch.chem.Ges. 20, 593 (1887) u.
Liebigs Ann.Chem. 246, 350 (1888)

Ein weiterer Ringschluß wurde hier wieder mit Flußsäure versucht, der in der vorhergehenden Folge mit fast quantitativer Ausbeute verlief, hier jedoch völlig ausblieb. Die geometrischen Gegebenheiten des Fünfringes im Molekül würden einen Ringschluß nur unter Heraustreten der ebenen Struktur in eine räumlich dreidimensionale erlauben. Das tritt aber offenbar nicht ein.

Experimenteller Teil

[4,7-Dimethyl-indanyliden-(1)]-cyanessigsäure- äthylester (II)

In einen 100-ccm-Kolben mit Wasserabscheider und Rückflußkühler werden 31,6 g 4,7-Dimethyl-indanon-(1) (I), 22,6 g Cyanessigsäureäthylester, 50 ccm absol. Benzol, 2,4 g Eisessig und 1,5 g Ammonacetat gegeben und 20 Stunden gerückflußt. Alle 4 Stunden, im ganzen viermal, werden 0,5 g Ammonacetat nachgegeben. Danach haben sich 2,5 ccm Wasser abgeschieden. Nach dem Abkühlen trennt man die Benzolschicht ab, wäscht mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und fraktioniert nachdem Abziehen des Benzols im Vakuum, zuerst im Säbelkolben, dann die Fraktion mit dem $Kp_{0,02} > 150^{\circ}$ nochmals im Claisenkolben. Ausbeute 1,6 g (3% d.Th.) eines gelbstichigen Öles vom $Kp_{0,02} 158^{\circ}-165^{\circ}$.

4,339 mg Substanz	12,090 mg CO ₂	2,634 mg H ₂ O
6,071 mg "	0,295 ccm N ₂	19,5° / 733 mm
C ₁₆ H ₁₇ O ₂ N (255,3)	Ber. C 75,27 H 6,71 N 5,49	
	Gef. " 76,07 " 6,79 " 5,47	

4,7-Dimethyl-indanol-(1) (VII)

In einem 1-Liter-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Rührwerk und Tropftrichter werden 3g LiAlH₄ (30% Überschuß) in 100 ccm absol. Äther durch kurzes Aufkochen suspendiert. Nach dem Abkühlen wird eine Lösung von 31,6 g 4,7-Dimethyl-indanon-(1) (I) in 300 ccm absol. Äther unter starkem Rühren so zugetropft, daß der Äther stets schwach siedet. Nach Bendigung des Eintropfens wird unter gelindem

Sieden noch eine halbe Stunde weitergerührt. Unter Kühlung mit Eis/Kochsalz und starkem Rühren wird mit Wasser tropfenweise zersetzt, die Ätherschicht abgetrennt, zur wässrigen Phase verd. Schwefelsäure gegeben bis klare Lösung eintritt und mittÄther ausgeschüttelt. Die Ätherlösungen werden vereinigt, mit Wasser, Sodalösung und wider Wasser neutral gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther im Vakuum abgezogen. Zur Analyse wird aus viel Petroläther und aus Methanol umkristallisiert.

Farblose, lange, wachsweiche Nadeln vom Schmp. 69° - 70°
Ausbeute 32 g (quantitativ).

3,283 mg Substanz	9,846 mg CO ₂	2,525 mg H ₂ O
C ₁₁ H ₁₄ O (162,2)	Ber. C 81,44	H 8,70
	Gef. " 81,84	H 8,61

1-Brom-4,7-dimethyl-indan (VIII)

16,1 g 4,7-Dimethyl-indanol-(1) (VII) werden in 100 ccm absol. Benzol gelöst und in einem 500-ccm-Dreihalskolben mit Rührer und Tropftrichter auf 0° gekühlt. Dazu werden 30 g Phosphortribromid (10% Überschuß) langsam zugetropft, sodaß bei starkem Rühren die Temperatur auch örtlich nicht über 20° steigt. Ist alles zugegeben, so rührt man noch $1\frac{1}{2}$ Stunden, wobei man die Kühlung entfernt. Durch neuerliche Kühlung wird die Temperatur auf 0° gebracht und mit 30 ccm Eiswasser unter starkem Rühren tropfenweise zersetzt. Die Schichten werden getrennt, die Benzolschicht mit verd. Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen, sofort mit frisch gepulvertem, trockenem Calciumchlorid geschüttelt, stehen gelassen, nach einer Stunde abfiltriert und die Lösung des Bromids für die folgenden Malonestersynthesen direkt eingesetzt. Zur Analyse kann das Benzol bei möglichst wenig erhöhter Temperatur abgezogen werden. Der Rückstand beginnt unter Kühlung und Anreiben mit Äther zu kristallisieren.

Dieses schon recht saubere Produkt umzukristallisieren oder aus einem Lösungsmittel auszufällen, liefert immer nur öliges, nicht mehr kristallines Material, offenbar weil dabei entstehende Zersetzungsprodukte den Schmelzpunkt so stark herabsetzen. Daher wird zur Analyse nur mit wenig Methanol und Petroläther gewaschen und nur bei Raumtemperatur im Exsiccator über Calciumchlorid und Paraffinschnitzeln getrocknet. Man erhält feine, farblose Nadelchen vom Schmp. 49°-51°. Ausbeute an Rohprodukt 21,5 g (94% d.Th.)

3,880 mg Substanz	8,223 mg CO ₂	1,969 mg H ₂ O
C ₁₁ H ₁₃ Br (225,1)	Ber. C 58,68 H 5,82	
	Gef. " 57,84 " 5,68	

[4,7-Dimethyl-indanyl-(1)] -malonsäurediäthylester (III)

In einem 1-Liter-Kolben werden 2,3 g Natrium in Xylol granuliert, das Xylol durch 250 cc absol. Benzol ersetzt, langsam 20 g Malonsäurediäthylester zugetropft und bis zur restlosen Salzbildung etwa 3 Stunden gerückflußt. Nach dem Abkühlen wird eine Lösung von 22,5 g 1-Brom-4,7-dimethyl-indan (VIII) in etwa 100 ccm Benzol zugegeben und noch 8 Stunden gerückflußt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird mit Wasser versetzt, die Benzolschicht bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, das Benzol auf dem Wasserbad abgezogen und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Man erhält bei Kp_{0,015} 145°-149° eine farblose, ölige flüssigkeit, die zur Analyse nochmals destilliert wird. Ausbeute 20 g (62% d.Th.)

5,053 mg Substanz	13,140 mg CO ₂	3,570 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₂₄ O ₄ (304,4)	Ber. C 71,02 H 7,95	
	Gef. " 70,97 " 7,91	

[4,7-Dimethyl-indanyl-(1)] - β -phenäthyl-malonsäure-
diäthylester (IV)

2,3 g Natrium werden in Xylol granuliert, das Xylol durch 250 ccm absol. Benzol ersetzt, langsam 29 g β -Phenäthyl-malonsäurediäthylester zugesetzt, unter leichtem Erwärmen gewartet, bis sich alles Natrium unter Wasserstoffentwicklung klar gelöst hat und dazu eine Lösung von 22,5 g des Bromids VIII in etwa 100 ccm Benzol gegeben. Man rückflußt 8 Stunden auf dem Wasserbad, läßt erkalten, schüttelt die Benzolphase mit Wasser aus, bis keine alkalische Reaktion mehr festzustellen ist, trocknet mit Natriumsulfat und zieht auf dem Wasserbad das Benzol ab. Die Destillation des Rückstandes und die nochmalige Destillation der in Frage kommenden Fraktion liefert ein fast farbloses Öl vom $Kp_{0,02}$ 190°-197°. Ausbeute 30,7 g (76% d.Th.)

4,851 mg Substanz	13,595 mg CO ₂	3,440 mg H ₂ O
C ₂₆ H ₃₂ O ₄ (408,5)	Ber. C 76,46	H 7,90
	Gef. " 76,45	" 7,94

α -[4,7-Dimethyl-indanyl-(1)] - β -phenyl-buttersäure (V)

In einem 250-ccm-Kolben werden 10 g Ätzkali in 60 ccm Amylalkohol gelöst, 21 g Ester IV zugegeben und im Ölbad bei 160° gerückflußt. Nach 24 Stunden wird der Amylalkohol im Vakuum abdestilliert, der Rückstand nach dem Erkalten mit Äther digeriert, die Ätherlösung verworfen, die feste Masse mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und die organische Säure in Äther aufgenommen. Die Ätherlösung wird mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abgezogen und der Rückstand aus Petroläther und Cyclohexan mehrmals umkristallisiert. Man erhält ein farbloses, feinkristallines Pulver vom Schmp. 105°-106°. Ausbeute : 3,1 g rohe Säure (20% d.Th.)

4,790 mg Substanz	14,190 mg CO ₂	3,260 mg H ₂ O
C ₂₁ H ₂₄ O ₂ (308,4)	Ber. C 81,78	H 7,84
	Gef. " 80,84	" 7,62

[4,7-Dimethyl-indanyl-(1)]-β-phenäthyl-malonsäure-
dibenzylester (IX)

29 g β-Phenäthyl-malonsäurediäthylester, 23 g Benzylalkohol und 200 ccm absol. Benzol werden zu 2,3 g granuliertem Natrium gegeben und im Ölbad 1 Stunde gerückflußt, im Laufe von weiteren 2 Stunden 150 ccm Flüssigkeit abdestilliert, 100 ccm absol. Benzol nachgegeben, wieder langsam abdestilliert, zum Schluß im Vakuum, wobei man die Temperatur auf 150° steigert. Nach dem Abkühlen wird auf die feste gelbe, gelbe Masse eine Lösung von 23 g Bromid VIII gegossen und 6 Stunden gerückflußt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird mit Wasser versetzt und ausgeschüttelt, die Benzolphase wird mit Natriumsulfat getrocknet und das Benzol abdestilliert. Die wiederholte Destillation im Hochvakuum liefert ein hochviskoses, dunkelgelbes Öl, welches wegen des hohen Siedepunktes, Kp_{0,02} 246°-251°, immer etwas dabei entstehende Zersetzungsprodukte enthält. Ausbeute 17 g (32% d.Th.).

4,872 mg Substanz	14,330 mg CO ₂	2,713 mg H ₂ O
C ₃₆ H ₃₆ O ₄ (532,7)	Ber. C 81,17	H 6,81
	Gef. " 80,27	" 6,23

α-[4,7-Dimethyl-indanyliden-(1)]-γ-phenyl-
buttersäureäthylester (X)

16 g Zinkspäne werden durch Übergießen mit verd. Salzsäure aktiviert; nach 5 Minuten wird die Salzsäure abgegossen sofort mit Wasser, Aceton und Äther gewaschen und kurz bei 100° getrocknet. Diese Späne werden in einen 250-ccm-

Kolben gebracht, 50 ccm absol. Benzol, 43 ccm absol. Toluol, 24 g Keton I und 36 g α -Brom- γ -phenyl-buttersäureäthylester zugesetzt und 8 Stunden im Ölbad gerückflußt. Nach kurzer Zeit hat sich das Zink mit einer farblosen, deutlich kristallinen Schicht überzogen, die immer wieder abblättert und bis zum Ende der Reaktion neu gebildet wird. Nach dem Abkühlen zersetzt man mit 40 ccm Eisessig/Methanol (1:1), wäscht mit Wasser, verd. Ammoniak, wieder mit Wasser und trocknet mit Natriumsulfat. Man destilliert Benzol und Toluol auf dem Wasserbad im Vakuum ab und fraktioniert. Der Anteil vom $Kp_{0,02}$ 183°-195° wird nochmals destilliert. Ausbeute 14 g (42% d.Th.) eines schwach rötlichgelben Öles vom $Kp_{0,01}$ 168°-175°.

5,114 mg Substanz	15,515 mg CO ₂	3,430 mg H ₂ O
C ₂₃ H ₂₆ O ₂ (334,5)	Ber. C 82,59	H 7,84
	Gef. " 82,76	" 7,51

α -[4,7-Dimethyl-indanylidene-(1)]- γ -phenyl-
buttersäure (XI)

14 g Ester X werden mit 8g Ätzkali, gelöst in 60 ccm Amylalkohol, unter Rückfluß 32 Stunden im Ölbad erhitzt. Der Amylalkohol wird abdestilliert, nach dem Abkühlen aus dem Rückstand mit Äther das Unverseifte ausgezogen, angesäuert, in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther im Vakuum abgezogen. Die rohe Säure wird aus wenig Eisessig und dann aus viel Petroläther umkristallisiert. Farblose mikrokristalline Substanz vom Schmp 188°-190°. Ausbeute : 2,5 g rohe Säure (16% d.Th.)

3,567 mg Substanz	11,060 mg CO ₂	2,420 mg H ₂ O
C ₂₁ H ₂₂ O ₂ (306,4)	Ber. C 82,32	H 7,24
	Gef. " 84,62	" 7,59

Wegen der Analysenwerte siehe Seite 9

2-[4,7-Dimethyl-indanyl-(1)] -2-carbäthoxy-tetralon-(1) (VII)

Zu 2,3 g granuliertem Natrium in 100 ccm absol. Benzol werden 22 g α -Tetralon- β -carbonsäureäthylester gegeben und etwa 4 Stunden gerückflußt bis vollkommene Salzbildung eingetreten ist. Nach dem Abkühlen wird eine Lösung von 22,5 g Bromid VIII in 100 ccm absol. Benzol zugesetzt und 8 Stunden gerückflußt. Es wird wie üblich aufgearbeitet und man erhält bei der Destillation ein zähes Öl vom $K_{p_{0,02}}$ 187°-195°, welches durch Anreiben mit Äther kristallin wird. Durch Umkristallisieren aus Äthanol werden farblose Kristalle vom Schmp. 121° erhalten. Ausbeute : 12,5 g (37% d.Th.). Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin tritt keine Kondensation ein.

4,972 mg Substanz	14,450 mg CO ₂	3,160 mg H ₂ O
C ₂₄ H ₂₆ O ₃ (362,5)	Ber. C 79,53	H 7,23
	Gef. " 79,29	" 7,11

2-[4,7-Dimethyl-indanyl-(1)] -tetralon-(1) (VI)

In einem 500-ccm-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Anschütz-Aufsatz mit Gaseinleitungsrohr und Tropftrichter werden 4 g Natriumamid in 50 ccm absol. Benzol suspendiert und unter Durchleiten von Stickstoff und Rühren 14,6 g α -Tetralon zugetropft und im Ölbad gerückflußt. Nach 12 Stunden wird abgekühlt, eine Lösung von 22,5 g Bromid VIII in 100 ccm Benzol zugegeben und unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff 12 Stunden gerückflußt. Nach dem Erkalten wird auf Eis gegossen, die wäßrige Phase dreimal mit Benzol ausgeschüttelt, die Benzollösungen vereinigt, bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Die Destillation liefert ein zähes, farbloses Öl vom $K_{p_{0,02}}$ 169°-176°, welches beim Anreiben mit Äther erstarrt. Umkristallisieren aus Äthanol liefert farblose Kristalle vom Schmp. 121°. Ausbeute : 8,5 g (29% d.Th.).

4,669 mg Substanz	14,845 mg CO ₂	3,160 mg H ₂ O
C ₂₁ H ₂₂ O (290,4)	Ber. C 86,85	H 7,64
	Gef. " 86,74	" 7,57

Oxim von VI

Eine Lösung von 1 g VI in 5 ccm Pyridin wird mit 1 g Hydroxylammoniumchlorid 5 Stunden auf dem Wasserbad auf 100° erwärmt. Die erkaltete Lösung wird in 50 ccm Wasser gegossen, wobei ein kristalliner Niederschlag ausfällt. Es wird filtriert, mit Wasser gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute an Rohprodukt quantitativ. Farblose Kristalle, die bei 177° scharf schmelzen. Zur Analyse wird im Wasserstrahlvakuum bei 100° getrocknet.

4,674 mg Substanz	14,120 mg CO ₂	3,140 mg H ₂ O
2,993 mg "	0,129 ccm N ₂	27°/709 mm
C ₂₁ H ₂₅ O N (305,4)	Ber. C 82,58	H 7,59 N 4,59
	Gef. " 82,42	" 7,52 " 4,57

2-[4,7-Dimethyl-indanyl-(1)]-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin (XIII)

3 g Keton VI werden in 50 ccm Toluol/Äthanol (1:1) gelöst und mit 15 g amalgamiertem Zink, 100 ccm HCl (1:1) 12 Stunden zum kräftigem Sieden erhitzt. Nach jeweils etwa 2 Stunden werden 10 ccm konz. HCl nachgegeben. Nach dem Erkalten werden die Schichten getrennt, die wäßrige Phase zweimal mit Toluol ausgeschüttelt und die vereinigten Toluollösungen mit Sodalösung und Wasser neutral gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Toluol wird im Vakuum abdestilliert. Es hinterbleibt ein zähes Öl, das beim Anreiben mit Äther teilweise kristallin wird; die Destillation ergibt ein farbloses, zähes Öl vom Kp_{0,02} 167°-172°, welches nicht kristallisiert. Ausbeute 1,6 g (58% d.Th.)

4,586 mg Substanz	15,285 mg CO ₂	3,700 mg H ₂ O
C ₂₁ H ₂₄ (276,4)	Ber. C 91,25	H 8,75
	Gef. " 90,92	" 9,03

Pinakon des 2-[4,7-Dimethyl-indanyl-(1)]-tetralon-(1)

(XIV)

Bei der Aufarbeitung der Clemmensen-Martin-Reduktion von VI verbleibt nach dem Abdestillieren des Kohlenwasserstoffs XIII ein Rückstand, der nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 196° schmilzt. Ausbeute : 0,3 g farbloser Kristalle (10% d.Th.)

5,0150 mg Substanz	15,860 mg CO ₂	3,500 mg H ₂ O
C ₄₂ H ₄₆ O ₂ (582,8)	Ber. C 86,55	H 7,96
	Gef. " 86,28	" 7,81

2-[4,7-Dimethyl-indanyl-(1)]-3,4-dihydro-naphthalin (XV)

In einem 250-ccm-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Rührwerk und Tropftrichter werden 0,15 g LiAlH₄ in 50 ccm absol. Äther kurz aufgekocht und nach dem Abkühlen 3 g Keton VI, gelöst in 50 ccm absol. Äther, unter Rühren so zugetropft, daß der Äther stets schwach siedet! Nach Beendigung des Eintropfens wird noch 1/2 Stunde unter gelindem Erwärmen gerührt mit Eis/Kochsalz gekühlt, heftig gerührt und mit stark verd. Schwefelsäure tropfenweise zersetzt. Die klaren Schichten werden getrennt, die Ätherlösung mit Sodalösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther im Vakuum abgezogen. Die Rohausbeute an hochviskosem, fast farblosem, schon recht reinem Produkt ist mit 2,7 g quantitativ. Zur Analyse wird durch Anreiben mit Äther die Kristallisation herbeigeführt, aus Äthanol umkristallisiert und bei 40° im Wasserstrahlvakuum getrocknet. Farblose Nadeln vom Schmp. 68°.

5,052 mg Substanz	16,990 mg CO ₂	3,650 mg H ₂ O
C ₂₁ H ₂₂ (274,4)	Ber. C 91,92	H 8,08
	Gef. " 91,77	" 8,09

1-β-Naphthyl-4,7-dimethyl-inden-(1) (XVII)

Zu einer Grignard-Lösung aus 13,5 g β-Bromnaphthalin und 2,43 g Magnesiumspänen in 70 ccm absol. Äther wird unter Rühren eine Lösung von 15,8 g Keton I in 200 ccm absol. Äther zugetropft, 2 Stunden weitergerührt und über Nacht stehen gelassen. Es wird mit konz. Ammonchloridlösung zersetzt, die wäßrige Phase mit Äther extrahiert, die Ätherlösungen mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Die Fraktion vom $Kp_{0,015}$ 176°-185° wird durch Anreiben mit Äther zur Kristallisation gebracht, der entstandene Brei nach einigen Stunden abgesaugt und mit einigen Tropfen Äther gewaschen. Man erhitzt die feste Masse in 150 ccm Gasolin bis zur Lösung. Beim Erkalten und längerem Stehen kristallisiert 2,2'-Dinaphthyl praktisch vollständig aus und wird abfiltriert. Die Gasolinlösung wird auf etwa 1/4 des Volumens eingedampft, abgekühlt und das in Drusen herauskommende Produkt abgesaugt und aus Äthanol oder nochmals aus Gasolin umkristallisiert. Feine, farblose Nadelchen vom Schmp. 112,5°. Ausbeute : 2,7 g (10% d.Th.)

5,005 mg Substanz	17,075 mg CO ₂	2,990 mg H ₂ O
C ₂₁ H ₁₈ (270,4)	Ber. C 93,29	H 6,71
	Gef. " 93,06	" 6,69

2-[4,7-Dimethyl-indanyl-(1)]-naphthalin (XVI)

a) aus XV

3 g der Verbindung XV und 0,35 g Schwefel werden im Ölbad erhitzt. Bei 195°-210° tritt lebhaftes H₂S-Entwickeln ein. Nach etwa einer Stunde wird die Temperatur langsam auf 240° gesteigert. Ist keine H₂S-Entstehung mehr wahrzunehmen, so wird destilliert. Das zähflüssige Destillat vom $Kp_{0,02}$ 160°-175° enthält noch geringe Mengen Ausgangsmaterial sowie gebundenen Schwefel; es kann reiner erhalten werden, wenn

man nochmals kurz mit einer geringen Menge Schwefel auf knapp 240° erhitzt und dann unter Zusatz von Kupferpulver destilliert. Man erhält ein fast farbloses, zähes Öl vom $Kp_{0,01}$ 155°-163°. Ausbeute : 2,2 g (73% d.Th.)

4,647 mg Substanz	15,715 mg CO ₂	3,140 mg H ₂ O
C ₂₁ H ₂₀ (272,4)	Ber. C 92,60	H 7,40
	Gef. " 92,29	" 7,56

b) aus XVII

4 g des Indan-Derivates XVII werden in 80 ccm Essigsäureäthylester gelöst, in die Schüttelbirne einer Hydrierapparatur gebracht, die Luft in der Birne verdrängt und das Palladium, welches als Palladium(II)chloridlösung zugegeben wird, durch kurzes Schütteln ausgefällt. Der Wasserstoffstand wird abgelesen, die Heizung eingeschaltet und auf 40° gestellt, insgesamt 16 Stunden geschüttelt und nach dem Erkalten der Wasserstoffstand abgelesen. Die Birne wird entleert, der Essigester abgezogen und der Rückstand destilliert. Es wird ein farbloses, zähes Öl erhalten, welches nicht zur Kristallisation gebracht werden kann. Ausbeute : 4 g (quantitativ). $Kp_{0,03}$ 165°-168° .

4,940 mg Substanz	16,685 mg CO ₂	3,370 mg H ₂ O
C ₂₁ H ₂₀ (272,4)	Ber. C 92,60	H 7,40
	Gef. " 92,15	" 7,64

2,4-Dinitro-phenylhydrazon der 3-Phenyl-cyclohexen-(2)-on-(1)-essigsäure-(2) (XX)

In 75 ccm absol. Methanol werden 0,05 g Natrium gelöst, 75 ccm absol. Benzol und 18 g Benzoylessigsäuremethylester zugegeben und unter Kühlung und Rühren 14,5 g Vinyl-

(β -carbomethoxy-äthyl)-keton (XVIII) zugetropft. Man läßt 12 Stunden stehen, wobei Rotfärbung eintritt. Die Hauptmenge des Lösungsmittels wird im Vakuum abgezogen, der Rückstand in Benzol aufgenommen, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat der Destillation unterworfen. Bei $Kp_{0,2}$ 208°-210° geht eine Fraktion über, die nochmals destilliert wird. Rohausbeute : 22 g; diese 22 g werden mit 100 ccm 20%iger Salzsäure 12 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Beim Erkalten wird die obenschwimmende, dunkle Schicht kristallin. Die wäßrige Phase wird verworfen und die feste Masse aus 90%iger Essigsäure und dann aus Benzol umkristallisiert. Da die Substanz trotz mehrmaligem Umkristallisierens in dem weiten Bereich von 84°-94° schmilzt, wird sie durch ihr 2,4-Dinitrophenylhydrazon charakterisiert, das sich beim Zusammengeben heißer Lösungen der Substanz und des Reagenzes in Methanol in Form hellroter Nadeln abscheidet. Zur Analyse wird aus Pyridin/Benzol (1:3) umkristallisiert und bei 100°/ 15 Torr getrocknet. Schmp. 239° unter Zersetzung.

4,108 mg Substanz	8,781 mg CO ₂	1,618 mg H ₂ O
2,983 mg "	0,367 ccm N ₂	733 mm/ 25° .
C ₂₀ H ₁₈ O ₆ N ₄ (410,4)	Ber. C 58,53	H 4,42 N 13,65
	Gef. " 58,33	" 4,41 " 13,60

1-Keto-9-hydroxy-1,2,3,4-tetrahydro-phenanthren (XXI)

5 g der rohen Säure XX werden in einer Polyäthylenflasche mit 70 ccm wasserfreier Flußsäure versetzt und bei Raumtemperatur 12 Stunden stehen gelassen. Die Flußsäure wird durch schwaches Erwärmen und Einblasen von Stickstoff weitgehend entfernt und das als schwachgelbe Stäbchen anfallende Produkt mit Bikarbonatlösung gewaschen und für die Analyse aus viel Eisessig oder Methanol umkristallisiert.

In Lauge ist die Verbindung mit roter Farbe löslich.

Ausbeute : 4,1 g (89% d.Th.). Schwachgelbe Kristalle vom Schmp. 260°-263° (unter Zersetzung).

5,272 mg Substanz	15,240 mg CO ₂	2,700 mg H ₂ O
C ₁₄ H ₁₂ O ₂ (212,2)	Ber. C 79,22	H 5,70
	Gef. " 78,88	" 5,73

Phenanthren (XXII)

0,5 g des Phenanthren-Derivates XXI werden mit 10 bis 15 g Zinkstaub gemischt, in ein schwerschmelzbares Reagenzglas gebracht, die Luft darüber durch Stickstoff verdrängt, mit einem Wattebausch verschlossen und in freier Flamme erhitzt. Wenn die Substanz zu destillieren beginnt, neigt man das Rphr fast wagrecht und erhitzt unter Drehen bis zur Rotglut. Nach dem Erkalten extrahiert man mehrere solcher Ansätze mit 50 ccm Benzol in der Siedehitze, filtriert die kalte Lösung und schickt sie durch eine 30-cm-Säule (Ø etwa 1cm) mit bas. Al₂O₃ "Woelm". Die Säule wird nicht eluiert; das Phenanthren findet sich in der durchgelaufenen farblosen Lösung, die man eindampft und den Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute aus 3 Ansätzen 100 mg (15 % d. Th.). Schmp. 99,5°. Mischschmelzpunkt mit einem Präparat anderer Herkunft : 99,5°.

4,996 mg Substanz	17,290 mg CO ₂	2,580 mg H ₂ O
C ₁₄ H ₁₀ (178,2)	Ber. C 94,34	H 5,66
	Gef. " 94,40	" 5,78

1,3-Diketo-2-carbomethoxy-2-[3'-keto-5'-carbomethoxy-pentyl-(1')]-indan (XXIII)

0,03 g Natrium werden in 50 ccm absol. Methanol gelöst, eine Lösung von 20,5 g Indandion-(1,3)-carbonsäure-(2)-

methylester in 300 ccm Benzol/Methanol (1:1) zugegeben und unter Rühren 14,5 g Vinylketon XVIII zugetropft. Die Temperatur steigt dabei nur um einige Grad. Nach 12 Stunden wird aus der dunkelrot gewordenen Lösung das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum weitgehend abgezogen, der Rückstand in Benzol aufgenommen, diese Lösung mit verd. Essigsäure und Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Da der Siedepunkt des Esters im Hochvakuum (0,02 Torr) bei 250° liegt, tritt bei der Destillation Zersetzung ein, sodaß man so zu keiner Reinigung kommt. Durch Anreiben mit Äther kann dieses Michael-Addukt jedoch kristallin erhalten werden; durch vielfaches Umkristallisieren aus Methanol werden Nadeln vom Schmp. 120°-121° erhalten. Ausbeute : 18 g (52% d. Th.)

5,337 mg Substanz	12,230 mg CO ₂	2,530 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₁₈ O ₇ (346,3)	Ber. C 62,42	H 5,24
	Gef. " 62,52	" 5,31

3,9-Diketo-1,2,3,10-tetrahydro-fluoren-essigsäure-(4)
(XXIV)

4 g der Verbindung XXIII werden mit 40 ccm 20%iger Salzsäure 8 Stunden gerückflußt. Nach dem Erkalten wird die wäßrige Phase von der dunklen erstarrten Masse abgegossen und letztere aus Eisessig mehrmals umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 191°-193°. Ausbeute : 2,4 g (88% d. Th.)

4,936 mg Substanz	12,685 mg CO ₂	2,110 mg H ₂ O
C ₁₅ H ₁₂ O ₄ (256,3)	Ber. C 70,30	H 4,72
	Gef. " 70,12	" 4,78

Photodruck von **Photo-Toni**^{ERLANGEN}

Anton Meier & Co.

Erlangen - Hauptstraße 47 - Ruf 3144



